

JA 0040760

APR 1978

BEST AVAILABLE COPY

37505A/21 TEIJIN KK	A41 E13 28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-20, 45	TEIJ 28.09.76 *JS 3040-760	A(1-B3, 1-C1) E(b-D3, b-D13, 7-D2, 7-D3). 356
Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prepd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with polyol	New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting ≥ 1 species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with ≥ 1 species of polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with ≥ 1 species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = divalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is ≥ 1).	corresp. aminocarboxylic acids of formula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_p\text{-CO-OH}$ (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethylol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β -hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me) ₂ , PhCl, Ph(Cl) ₂ , PhNO ₂ , cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds.	
<div data-bbox="315 1743 516 1869"> <p>(I)</p> </div> <p>The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.</p> <p>In (I), D includes -CH=CH-, CH₂=C-CH₂-, CH₂-C=CH- and -CCl=CCl-, and R can be explained by the</p>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 特許出願公開
昭53—40760

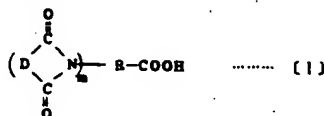
(全 5 頁)

日野市多摩平 3-18-4

⑦発 明 者 吉田二司
日野市多摩平 3—5—18
⑧出 願 人 帝人株式会社
大阪市東区南本町 1 丁目 11 番地
⑨代 理 人 弁理士 前田純博

不飽和イミドエステル類の製造法

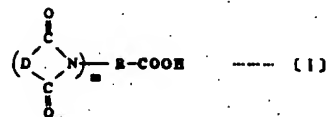
L 一般式 (1)



但し、式中 R は $(m+1)$ 価の有機基、 D はエチレン置換基—炭素二重結合を含む—
価の有機基、 m は 1 以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／
又はそのエステルの少くとも一種の化合物(A)
と少くとも一種のポリオール(B)とを反応せし
めることを特徴とする不飽和イミドエステル
の製造法。

2 一般式 (1)



但し、式中 R は $(m+1)$ 個の有機基、 D はエチレン鎖炭素 - 炭素二重結合を含む m 個の有機基、 m は 1 以上の整数を示す。

て表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステル(Ⅲ)と、少くとも1種のポリオール(Ⅳ)と、少くとも1種のポリカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体(Ⅴ)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

1 発明の評價を説明

本発明は耐熱性熱硬化樹脂の原料として有用な不飽和イミドエステル系の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル、ジアリールフタレート樹脂及びマレイミド系樹脂等が知られている。特にマレイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成型品、化粧板、積層板、エナメルワニス、含浸ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが単にラジカル的に硬化可能であるのみならずポリアミン類とのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち特に主鎖にエステル結合を有するいわゆるイミドエステル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える原料として特に有用である。

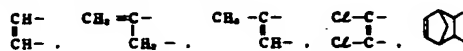
本発明者は、この観点からマレイミド基の如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良された製造法を提供すべく鋭意研究の結果本発明に到達したものである。



即ち本発明は、

1. 一般式〔I〕

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(Ⅱ)と少くとも1種のポリオール類とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法(以下発明田ともいう)である。

本発明田及びはにかいて(Ⅱ)成分と用いられる化合物は一般式〔I〕で表わされる不飽和イミドカルボン酸そのエステルである。一般式〔I〕におけるDとしては、例えば



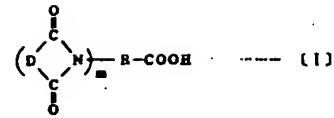
及び  が好まわれ、特に  が好ましい。

一般式〔I〕におけるRとしては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



(但し、pは1~20の整数)

で示されるp-アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-p-アミノ安息香酸、4-アミノ



(但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む2個の有機基、mは1以上の整数を示す。)

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(Ⅱ)と少くとも1種のポリオール類とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法(以下発明田ともいう)、及び

2. 一般式〔I〕



(但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む2個の有機基、mは1以上の整数を示す。)

ナシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えばp-アミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、4-アミノ-4'-カルボキシベンゾフェノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

本発明田に用いられる(Ⅱ)成分としては、一般式〔I〕で示されるイミドカルボン酸の他、そのエステルが好ましく使用される。該エステルとは炭素数1~4のアルキルエステル、あるいは不活性有機基で置換されていてもよい炭素数5~15のアリールエステルである。例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、sec-ブチルエステル、イソブチルエステル等のアルキルエステル；例えばフェニルエステル、トリールエステル、ナフチルエステル、キシリルエステル、クロルフェニルエステル、メトキシフェニルエステル等、アリールエステル等があげられる。

(Ⅱ)成分としては、これらのイミドカルボン酸及びそのエステルのうち、アリールエステルが

その反応性も高く、次に述べる(四)成分あるいは(四)+(四)成分との反応に關し該反応等を供をわないので好ましい。殊にフェニルエステルが好ましく用いられる。

本発明において(四)成分として用いられるポリオールとしては、例えばエタレングリコール、プロピレングリコール、トリメタレングリコール、テトラメタレングリコール、ペンタメタレングリコール、ネオペンタレングリコール、ヘキサメタレングリコール、デカメタレングリコール、シクロヘキサングリメタロール、ジエタレングリコール、グリセリン、トリメタロールプロペン、ペンタエリスリトール等の脂肪族あるいは環状族のポリオール；例えばエチレングリコール(4-ヒドロキシフェニル)プロペン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノール、ヘイドロキノン等の芳香族ポリオール；例えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシアレート等の複素環含有ポリオール等を挙げることができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、フタリルテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリット酸無水物等の酸無水物を挙げることができる。例、これらポリカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体は年なる例示にすぎず、例えば分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキサジアゾール結合、ペンツイミダゾール結合、ペンツオキサゾール結合、トリアゾール結合等を有するポリカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体も同様に使用することができる。

本発明の方法に従う反応の態様は大概すると次の如くなる。

① (四)成分及び(四)成分、或いは(四)、(四)及び(四)の三成分を同時に加熱反応せしめる(本発明II)或いは本発明III)。

② (四)成分と(四)成分とを予め反応せしめ、次いで(四)成分を添加し反応せしめる(本発明IV)。

これらのポリオールは既述の例示であり、他にも例えば5-ジメチル-1,3-ビスヒドロキシエチルヒダントインの如き分子中にヒダントイン結合を有するものやその他イミド結合、オキサジアゾール結合、ペンツイミダゾール結合、ペンツオキサゾール結合、トリアゾール結合等を分子中に有するポリオールも同様に使用することができる。

本発明において(四)成分として用いられるポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ペンツフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、トリメレン酸、トリメリット酸、シクロヘキサジカルボン酸、セバチン酸、アジピン酸等を挙げられる。本発明では、ポリカルボン酸のエステル誘導体も好ましく用いられる。かかる誘導体としては酸ハライド、アルキル或いはアリールエステル、或いは例えばジトリメリット酸ジ無水物、

これらの反応は通常150-300℃で、常圧あるいは減圧下いずれかの成分分を融解下あるいは不融性溶媒、例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、クレゾール等の共存下に行なわれる。

反応に關しては、触媒が好ましく用いられ、例えばLi, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B 或いはこれらの化合物が用いられる。

本発明において、(四)成分としてイミドカルボン酸を用い、(四)成分に於ての反応性が例えばアリールエステルに比べて劣ると劣る。しかし、その場合にはジフェニルカーボネートの如きジアリールカーボネートをカルボン酸に対して10-20%はそれ以上併用すると反応が促進されるので好ましい。

本発明により得られる不飽和イミドエステルは前述の如くラジカル的に或いはポリアミンとのマイケル付加あるいはその他の手段により硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

スタルイミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成製品、エポキシ樹脂、フィルム、含浸樹脂、塗料等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実施例をあげる。なお例中の「部」はすべて「重量部」である。

実施例 1

ジメチルテラフタレート 17.8 部、エチレングリコール 6.2 部、トリス(4-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート 6.9 部、テタニウムテトラブトキシド 0.03 部を攪拌機付反応器に仕込み、150~250℃に加熱し、反応によつて生成するメタノールを系外に除去せしめつつ反応せしめた。反応開始量のメタノールが溜出してから反応物を攪拌機付反応器に移し、反応器内で真空下で加熱し、その後反応器内に減圧とし10分後に絶対圧約 0.5 mmHg とする様にし、更に3分間反応せしめた。次にp-マレイミド安息香酸フェニル 6.9 部を添加し反

フェニルメタン 2.4 部を添加し250℃で15分間加熱すると転化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかつた。

実施例 2

攪拌機付反応器にイソフタル酸ジフェニル 2.8 部、p-マレイミド安息香酸フェニル 11.7 部、エチレングリコール 6.2 部、ベンタエリスリトール 12.6 部、テタニウムテトラブトキシド 0.07 部を仕込み、250℃で常圧下30分、次いで系内を徐々に減圧とし、15分後に約 0.5 mmHg の絶対圧として更に15分反応せしめ、軟化点 100~110℃の透明のイミドエステルを得た。この反応生成物 10 部に対し 1.2 部の 4-ジアニノジフェニルエーテルを添加し、200℃で1時間加熱したところ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

実施例 3

p-マレイミド安息香酸 6.1 部、トリスヒ

ドキシエチルイソシアヌレート 2.6 部、ジフェニルカーボネート 7.0 部、テタニウムテトラブトキシド 0.03 部、及びp-クレゾール 10.0 部を攪拌機付反応器に仕込み、p-クレゾールの温度下4時間反応せしめた。次に反応物を実施例 2 と同様の反応器に移しp-クレゾールを溜出した後、実施例 2 と同様に反応せしめたところ軟化点 95~105℃の透明のイミドエステル化合物が得られた。

実施例 4

p-マレイミド安息香酸フェニル 6.9 部、5-ジメチル-1,3-ビス(4-ヒドロキシエチル)ヒダントイン 2.1 部、酢酸亜鉛 0.01 部を攪拌機付反応器に仕込み、250℃で常圧下30分、次いで15分後に絶対圧約 0.5 mmHg とする様にし、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟化点 80~90℃で透明であつた。このイミドエステル化合物 10 部に対し 4-ジアニノジ

フェニルメタン 2.4 部を添加し250℃で15分間加熱すると転化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかつた。

実施例 5

ジメチルテラフタレート 17.8 部、エチレングリコール 6.2 部、ネオペンテレングリコール 10.4 部、酢酸カルシウム 0.02 部を攪拌機付反応器に仕込み、150~250℃に加熱し、反応開始量のメタノールが溜出するまで反応せしめた。次に反応物を攪拌機付反応器に移し、p-(2,6-エンドメタレン-1,2,2,6-テトラヒドロフタルイミド)安息香酸フェニル 7.3 部を添加し250℃で常圧下30分、次いで系内を

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)